

Een kolorimetrische bepaling van totaal zwavel in plantaardig materiaal

Mej. MARIA S. M. BOSMAN

(Instituut voor Biologisch en Scheikundig Onderzoek van Landbouwgewassen te Wageningen)

Het te onderzoeken materiaal wordt gedestruëerd met salpeterzuur en perchloorzuur. Na verwijdering van het fosfaat wordt het sulfaat in zuur milieu met een bekende hoeveelheid bariumchloride neergeslagen. Daarna wordt een met het bariumchloride equivalente hoeveelheid ammoniumchromaat toegevoegd en alkalisch gemaakt. De overmaat bariumchloride slaat neer als bariumchromaat. Na centrifugeren bepaalt men de overmaat ammoniumchromaat spectrofotometrisch. Uit de gevonden optische dichtheid berekent men het zwavelgehalte.

Deze kolorimetrische methode is zeer geschikt voor seriewerk en geeft goede overeenstemming met de klassieke gravimetrische methode, waarbij de zwavel wordt gewogen als bariumsulfaat.

543.43 : 546.22 : 543.8

1. Inleiding.

Voor de bepaling van totaal zwavel als sulfaat is het een eerste vereiste ervoor te zorgen dat alle S van het materiaal wordt omgezet in SO_4^{2-} . Hiervoor is een sterk oxiderende destructie noodzakelijk, waarvoor de verassing met magnesiumnitraat kan worden aanbevolen¹. Deze as kan men gebruiken voor de gravimetrische methode, waarbij de zwavel wordt gewogen als bariumsulfaat, een werkwijze, die in vele laboratoria nog wordt toegepast. De bepaling langs de gravimetrische weg is echter zeer tijdrovend en kost veel materiaal. De hierna te beschrijven kolorimetrische methode is veel minder bewerkelijk en vraagt een betrekkelijk kleine hoeveelheid van het monster.

2. De destructie.

Daar de oplosbaarheid van bariumchromaat bij aanwezigheid van verschillende zouten duidelijk toeneemt², is het gewenst bij de kolorimetrische bepaling de concentratie van de anionen en kationen zo laag mogelijk te houden. Een droge verassing met magnesiumnitraat kan daarom niet worden toegepast. Zelfs met $\frac{1}{5}$ deel van de in de A.O.A.C.¹ genoemde hoeveelheid magnesiumnitraat kregen wij nog moei-

lijkheden. Zeer geschikt bleek de destructie met salpeterzuur en perchloorzuur volgens *Mikkelsen* e.a.³.

Op een kookplaat destrueert men de stof in een bekerglaasje eerst met salpeterzuur totdat de oplossing strogeel is. Daarna wordt verdund salpeterzuur toegevoegd en dan pas het perchloorzuur. Men mag nooit het perchloorzuur direct met het plantemateriaal in aanraking brengen in verband met het gevaar voor explosie. Men verwarmt met een horlogeglas op het bekerglas. Pas als de heftige reactie afgelopen is neemt men dit horlogeglas weg en dampt in tot droog. Dit in tegenstelling tot *Mikkelsen*³, die ook hier voor explosiegevaar waarschuwt. Daarna wordt het perchloorzuur volledig verwijderd door afdampen met zoutzuur. Uitgaande van 500 mg materiaal (gedroogd gras e.d.) werden in de afgelopen 5 jaren bij ons gewasonderzoek ongeveer 3000 monsters gedestruëerd zonder dat ooit een explosie optrad.

Bij de kolorimetrische bepaling storen fosfaationen, waardoor in alkalisch milieu het barium als fosfaat neerslaat. De fosfaat-ionen worden verwijderd door de as-oplossing in alkalisch milieu met calciumchloride te behandelen. Dit calciumchloride wordt reeds vóór de destructie toegevoegd, om er tevens voor te zorgen dat voldoende kationen aanwezig zijn om het sulfaat-ion te binden.

3. De kolorimetrie.

Hiervoor wordt door ons een Beckman DU spectrofotometer gebruikt. Het spectrum van ammoniumchromaat vertoont een maximale absorptie bij 370 m μ . Wij meten echter meestal bij 400 m μ , daar dan bij eenzelfde verdunning zowel hoge als lage sulfaatgehalten kunnen worden bepaald.

Met variërende hoeveelheden zwavelzuur wordt een ijklijn bepaald, waarbij 0.5 tot 5 mg SO₄" met bariumchloride wordt neergeslagen. Indien minder dan 0.5 mg SO₄" aanwezig is, dan worden de metingen te onnauwkeurig. Voor het bepalen van de blanco, veroorzaakt door de chemicaliën, is het dan ook beter een bekende hoeveelheid sulfaat toe te voegen. Wij vinden de volgende vergelijking:

$$x = 2.583 D - 0.072$$

x = aantal mg SO₄" in 50 ml.

D = optische dichtheid = negatieve logaritme van de transmissie bij 400 m μ .

(Daar het bariumchromaat een weinig oplosbaar is, gaat de ijklijn niet door de oorsprong.)

4. Voorschrift.

Benodigde chemicaliën.

Calciumchloride 10 %

Geconcentreerd HNO₃ (zuiver)

Verdund HNO₃ (1 : 1)

Perchloorzuur s.g. 1.67

Zoutzuur ca. 25 %

Zoutzuur 10 %

Ammonia (gedestilleerd) 10 %

Bariumchloride 0.1 N

Ammoniumchromaat 0.1 N

Werkwijze.

0.5 gram gedroogd en gemalen plantaardig materiaal wordt in een bekerglaasje van 100 ml gemengd met 1.5 ml van de calciumchloride oplossing en 15 ml gec. salpeterzuur. Het bekerglaasje wordt met een horlogeglas bedekt en op een flink warme kookplaat verhit, totdat de stof voldoende is gedestruëerd, maar nog geen verkoling is opgetreden (ca. 10 minuten). Het materiaal is dan strogeel geworden.

Dan neemt men het bekerglaasje van de plaat, voegt respectievelijk 5 ml verdund HNO₃ en 3 ml perchloorzuur toe, mengt en verwarmt weer, bedekt met een horlogeglas, op de kookplaat. Na ongeveer 30 minuten treedt een heftige reactie op; soms ziet men de oplossing enige malen donker worden en weer ontkleuren. Als deze reactie is afgelopen, neemt men

het horlogeglas weg en dampt de oplossing droog. Het residu wordt 2 maal afgerookt met 0.5 ml zoutzuur 25 %, met warm water overgespoeld in een maatkolfje van 100 ml en even opgekookt. Men koelt af en maakt de oplossing met ammonia alkalisch t.o.v. lakmoes. Na menging laat men een half uur staan, waardoor de fosfaten neerslaan, daarna vult men aan tot 100 ml en filtreert.

Van het verkregen heldere filtraat pipetteert men 20 ml in een maatkolfje van 50 ml. Na aanzuren t.o.v. lakmoes met een paar druppels zoutzuur 10 %, wordt 10 ml 0.01 N bariumchloride (verdund uit 0.1 N) toegevoegd. Na menging laat men gedurende een nacht het bariumsulfaat zich afzetten. (Bij hoge sulfaatgehalten is 4 uur staan voldoende.)

De volgende dag wordt 10 ml ammoniumchromaat 0.01 N (verdund uit 0.1 N) toegevoegd, de oplossing met zo weinig mogelijk ammonia alkalisch gemaakt t.o.v. lakmoes, aangevuld tot 50 ml en gemengd. Na 15 minuten staan wordt het neerslag (BaSO₄ en BaCrO₄) gecentrifugeerd gedurende 15 minuten bij 2000 toeren, waarbij het neerslag zich volledig afzet. Van de heldere oplossing bepaalt men de optische dichtheid bij 400 m μ .

Enige resultaten:

	S (in % van de droge stof)	
	Kol. methode	Grav. methode ¹ (Droge verassing met Mg(NO ₃) ₂)
Hooi	0.23	0.22
Kuilgras	0.32	0.31
Luzernemeel	0.36	0.35
Gras	0.34	0.36
"	0.36	0.37
"	0.39	0.39
"	0.42	0.42
"	0.64	0.64

Opmerking: Ook bij de bepaling van het totaal zwavelgehalte in serum van runderbloed krijgen wij met de kolorimetrische methode goede resultaten, wanneer wordt uitgegaan van 2 ml serum.

1. Methods of Analysis — A.O.A.C.-7th Edition, 1950, pg 104.
2. Treadwell, F. P., Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie II, 1930, pg 66.
3. Mikkelsen, D. S., Toth, S. J. en Prince, A. L., Soil Sci. 66, 386 (1948).